



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 50 088 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 11 D 3/22
A 61 K 7/46

②1 Aktenzeichen: 198 50 088.2
②2 Anmeldetag: 30. 10. 98
④3 Offenlegungstag: 26. 8. 99

DE 198 50 088 A 1

⑥5 Innere Priorität: - - -
198 05 767. 9 13. 02. 98

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Schaper, Ulf-Armin, Dr., 47804 Krefeld, DE;
Wachter, Rolf, Dr., 40595 Düsseldorf, DE; Uhl,
Susanne, Nimwegen, NL

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verwendung von Chitinderivaten

⑤7 Vorgeschlagen wird die Verwendung von Chitinderivaten als Haftungsverbesserer für Parfümöle. Bevorzugt ist die Verwendung von Chitosanen als Haftungsverbesserer für Parfümöle in kosmetischen Mitteln sowie in Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemitteln. Dabei führt besonders in kosmetischen Mitteln auf alkoholischer Basis die Verwendung von Chitosanen zur deutlich verbesserten Parfümhaftung.

DE 198 50 088 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung von Chitinderivaten als Haftungsverbesserer für Parfümöle. Bevorzugt ist der Einsatz von Chitinderivaten in kosmetischen Mitteln sowie in Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemitteln.

Stand der Technik

- 10 Der Einsatz von Parfümölen in den verschiedensten Produkten ist weit verbreitet. In kosmetischen Mitteln sowie Wasch-, Spül- und Reinigungs- und Avivagemitteln tragen Parfümöle wesentlich zum Charakter der Endprodukte bei. Es ist daher wünschenswert, den Dufteindruck nach Anwendung möglichst lange zu erhalten.
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, die Haftung von Parfümölen sowohl direkt nach der Anwendung als auch nach längerer Anwendungszeit zu verbessern.

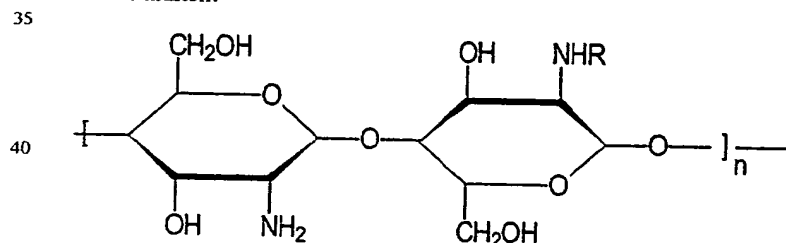
Beschreibung der Erfindung

- Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Chitinderivaten als Haftungsverbesserer für Parfümöle.
Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein Zusatz von 0,01 bis 3 Gew.-% Chitinderivaten in kosmetischen Mitteln
20 sowie in Wasch-, Spül- und Reinigungs- und Avivagemitteln zu einer deutlichen Haftungsverbesserung des Parfümöls sowohl direkt nach der Anwendung als auch nach 24 Stunden führt.
In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Chitinderivate in kosmetischen Mitteln auf alkoholischer Basis eingesetzt. Üblicherweise erfolgt der Zusatz in Form einer 1 bis 10 gew.-%igen Lösung, deren pH-Wert unter 6 liegt.

Chitinderivate

- Unter Chitin sind aminozuckerhaltige Polysaccharide der allgemeinen Formel $(C_8H_{13}NO_5)_x$ zu verstehen, die üblicherweise Molekulargewichte in der Größenordnung von durchschnittlich 500.000 bis 1.000.000 Dalton aufweisen. Chitine bestehen aus Ketten von β -1,4-glykosidisch verknüpften N-Acetyl-D-glucosamin-Resten. Chitinderivate sind z. B.
30 carboxymethylierte Chitine, wie in J. Polym. Sci., Ser. B, 37, 528 (1995) beschrieben oder auch ethoxylierte, propoxylierte oder alkylierte Derivate des Chitins.

Vorzugsweise werden als Chitinderivate Chitosane eingesetzt. Chemisch betrachtet handelt es sich bei Chitosanen um partiell deacetylierte Chitine unterschiedlichen Molekulargewichtes, die den folgenden – idealisierten – Monomerbau-



- 45 Im Gegensatz zu den meisten Hydrokolloiden, die im Bereich biologischer pH-Werte negativ geladen sind, stellen Chitosane unter diesen Bedingungen kationische Biopolymere dar. Die positiv geladenen Chitosane können mit entgegengesetzt geladenen Oberflächen in Wechselwirkung treten und werden daher in kosmetischen Haar- und Körperpflegemitteln sowie pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A6, Weinheim, Verlag Chemie, 1986, S. 231–232). Übersichten zu diesem Thema sind auch beispielsweise von
50 B. Gesslein et al. in HAPPI 27, 57 (1990), O. Skaugrud in Drug Cosm. Ind. 148, 24, (1991) und E. Onsoyen et al. in Seifen-Öle-Fette-Wachse 117, 633 (1991) erschienen. Zur Herstellung der Chitosane geht man von Chitin, vorzugsweise den Schalenresten von Krustentieren aus, die als billige Rohstoffe in großen Mengen zur Verfügung stehen. Das Chitin wird dabei in einem Verfahren, das erstmals von Hackmann et al. beschrieben worden ist, üblicherweise zunächst durch Zusatz von Basen deproteiniert, durch Zugabe von Mineralsäuren demineralisiert und schließlich durch Zugabe von starken
55 Basen deacetyliert, wobei die Molekulargewichte über ein breites Spektrum verteilt sein können. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise aus Makromol. Chem. 177, 3589 (1976) oder der französischen Patentanmeldung FR-A 2701266 bekannt. Vorzugsweise werden solche Typen eingesetzt, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen DE-A1 44 42 987 und DE-A1 195 37 001 (Henkel) offenbart werden und die ein durchschnittliches Molekulargewicht von 800.000 bis 1.200.000 Dalton, eine Viskosität nach Brookfield (1 Gew.-%ig in Glycolsäure) unterhalb von 5000 mPas, einen Deacetylierungsgrad im Bereich von 80 bis 88% und einem Aschegehalt von weniger als 0,3 Gew.-% aufweisen. Neben den
60 Chitosanen als typischen kationischen Biopolymeren kommen im Sinne der Erfindung auch anionisch bzw. nichtionisch derivatisierte Chitosane, wie z. B. Carboxylierungs-, Succinylierungs- oder Alkoxylierungsprodukte in Frage, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentschrift DE-C2 37 13 099 (L'Oréal) sowie der deutschen Patentanmeldung DE-A1 196 04 180 (Henkel) beschrieben werden. Desweiteren kommen im Sinne der Erfindung auch kationisch derivatisierte Chitosane, wie z. B. quaternisierte Chitosane in Frage.

Der Zusatz von Chitinderivaten zur Haftungsverbesserung kann in kosmetischen Mitteln erfolgen. Beispiele hierfür sind Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Lotionen oder Salben, insbesondere jedoch Deodorants und After-Shave Produkte. Diese können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Stabilisatoren, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfilter, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Parfümöle, Farbstoffe, Treibgase und dergleichen enthalten.

Typische Beispiele für geeignete milde, d. h. besonders hautverträgliche Tenside sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglycoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z. B. Finsolv® TN), Dialkylether, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

(1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/ oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;

(2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;

(3) Glycerinmono- und -diester von Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;

(4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;

(5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

(6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z. B. Polyglycerinpolyricinolcat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerinindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;

(7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

(8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);

(9) Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;

(10) Wollwachsalkohole;

(11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;

(12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie

(13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono und oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dime-

thylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsamosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin und Lecithindenvate, Polyolfettsäureester, Monoglycende und Fettsäurealkanolamide verwendet werden wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycoldistearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid, Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycend, Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure, Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettkefene, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether, Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z. B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalone® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingegatter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z. B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinyl-imidazol-Polymere wie z. B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z. B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentnamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolymide, wie z. B. beschrieben in der FR A 2252840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenenalkylen, wie z. B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z. B. Magnesium, Aluminium und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen.

Unter UV-Lichtschutzfiltern sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z. B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher und dessen Derivate, z. B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher;
- 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester, 2-Cyano-3-phenyl-zimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);

- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z. B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2,-ethyl-1.-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyltriazon.
- Propan-1,3-dione, wie z. B. 1-(4-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert. Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Pigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C).

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylethanol, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminosucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyacetone.

Als Farbstoffe können die für kosmetischen Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Als Treibgase werden vor allem niedrig siedende Kohlenwasserstoffe wie Propan, Butan, Isobutan, Pentan und Isopentane verwendet sowie Stickstoff, Kohlendioxid und Lachgas.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Chitinderivate zur Verbesserung der Dufthaftung von Deodorants eingesetzt, die wahlweise in Stiftform, als Roll-on oder als Sprays vorliegen können.

Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel

Desweiteren kann der Zusatz von Chitinderivaten zur Haftungsverbesserung in Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln erfolgen. Typische Beispiele für Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel, denen die Chitinderivate als Haftungsverbesserer für Parfümöle zugesetzt werden können, sind flüssige bis pastöse Textilweichspülmittel, Handgeschirrspülmittel, maschinelle Geschirrspülmittel, Klarspülmittel sowie Universal-, Haushalts- und Sanitärreiniger sowie pulverförmige bzw. granuliert Universalwaschmittel. Die Mittel können neben den bereits aufgeführten sowie den erfindungsgemäßen Ten-

siden weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Builder, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Bleichmittel, optische Aufheller, Verdickungsmittel, Soil repellants, Schauminhibitoren, Lösungsvermittler, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe aufweisen.

- Als oberflächenaktive Stoffe können nichtionische, anionische, kationische und/oder amphotere bzw. amphotere Tenside enthalten sein, deren Anteil an den Mitteln üblicherweise bei etwa 50 bis 99 und vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-% beträgt. Typische Beispiele für anionische Tenside sind Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfofettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglycerid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, N-Acylaminosäuren, wie beispielsweise Acyl-lactylate, Acyltartrate, Acylglutamate und Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, gegebenenfalls partiell oxidierte Alk(en)yloligoglykoside bzw. Glucuronsäurederivate, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nicht-ionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminestersalze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamido-betaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J.Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J.Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen.

Geeignete Builder sind Zeolithe, Schichtsilicate, Phosphate sowie Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotricessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphonsäuren.

- Unter den als Peroxy-Bleichmittel dienenden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie H_2O_2 -liefernde persäure Salze der Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydodecandisäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei.

- Als Verdickungsmittel können beispielsweise gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzten gehören bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate, beispielsweise homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 bis 10% Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1% eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb 100000 besitzen. Beispiele hierfür sind unter dem Namen Carbopol® 940 und 941 erhältliche Polymere. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt.

- Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipase, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentes* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

- Zusätzlich zu mono- und polyfunktionellen Alkoholen und Phosphonaten können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten, wie den Salzen der Orthoborsäure (H_3BO_3), der Metaborsäure (H_2BO_2) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure $H_2B_4O_7$).

- Beim Einsatz im maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Geeignete Schauminhibitoren enthalten beispielsweise bekannte Organopolysiloxane, Paraffine oder Wachse.

Parfümöl

- Als Parfümöl seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen),

Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethyl-phenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8–18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen.

Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z. B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimthlätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderheerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl.

Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyril, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenyllessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Beispiele

Beispiel 1

Es wurde eine 1 gew.-%ige Chitosanlösung in 0,4 Gew.-% Glykolsäure hergestellt. Von dieser Lösung wurden 10 Gew.-% zu einem Deodorant mit 1% Parfümöl (Kölnisch Wasser Typ) gegeben. Die Endkonzentration Chitosan betrug 0,1 Gew.-%. Als Vergleich wurden 10 Gew.-% einer 0,4 gew.-%igen Glykolsäurelösung zu dem Deodorant mit 1% Parfümöl (Kölnisch Wasser Typ) gegeben.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde statt Chitosan die entsprechende Menge succinyliertes Chitosan eingesetzt.

Beispiel 3

Es wurde eine 1 gew.-%ige Chitosanlösung in 0,4 Gew.-% Glykolsäure hergestellt. Von dieser Lösung wurden 10 Gew.-% zu einem After Shave mit 4% Parfümöl (Cool Water Typ) gegeben. Die Endkonzentration Chitosan betrug 0,1 Gew.-%. Als Vergleich wurden 10 Gew.-% einer 0,4 gew.-%igen Glykolsäurelösung zu dem einem After Shave mit 4% Parfümöl (Cool Water Typ) gegeben.

Die Beurteilung der Duftintensitäten auf Riechkarten erfolgte im Paarvergleich durch ein Expertenpanel (15 bis 17 Teilnehmer je nach Versuch) direkt nach der Anwendung sowie nach 24 Stunden.

Tab. 1 stellt die Ergebnisse zusammen. Angegeben ist jeweils die Zahl der Panelmitglieder, die das jeweilige Produkt als intensiver duftend beurteilten.

Deodorant, 1% Parfümöl	direkt nach Anwendung	24 Stunden nach Anwendung
Beispiel 1 0,1 % Chitosan	14	9
Vergleich ohne Chitosan	1	5

Deodorant, 1% Parfümöl	Direkt nach Anwendung	24 Stunden nach Anwendung
Beispiel 2 0,1 % succinyliertes Chitosan	13	11
Vergleich ohne Chitosan	1	6

After Shave, 4 % Parfümöl	24 Stunden nach Anwendung
Beispiel 3 0, 1 % Chitosan	11
Vergleich ohne Chitosan	3

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, führt der 0,1%ige Zusatz von Chitosan zu einem Deodorant (Bsp. 1) oder After Shave (Bsp.3) zu einer erhöhten Haftung des Parfümöls in den Produkten. Dieser Effekt ist auch mit anionisch derivatisiertem Chitosan (succinyliertes Chitosan, Bsp. 2) zu beobachten und ist sowohl unmittelbar nach Aufsprühen der Lösungen als auch nach 24 h erkennbar.

Tabelle 2

Zusammensetzung des Parfümöls Cool Water Typ

Bergamotteöl	15,0 Gew.-%
Dihydromyrcenol	20,0 Gew.-%
Citronenöl Messina	7,5 Gew.-%
Mandarinenöl	2,5 Gew.-%
Orangenöl süß	5,0 Gew.-%
Aliylamylglycolat	2,0 Gew.-%
Cyclovertal	0,5 Gew.-%
Lavandinöl grosso	2,5 Gew.-%
Muskateller Salbeiöl	1,0 Gew.-%
Lilial	2,0 Gew.-%
ß-Damascone	0,1 Gew.-%
Geraniumöl Bourbon	3,0 Gew.-%
Hedione	5,0 Gew.-%
Cyclohexylsalicylat	4,0 Gew.-%
Vertofix Coeur	10,0 Gew.-%
Iso-E-Super	5,0 Gew.-%
Ambroxan	1,6 Gew.-%
Fixolide NP	10,0 Gew.-%
Evernyl	1,0 Gew.-%
Dipropylenglycol	2,3 Gew.-%

Tabelle 3

Zusammensetzung des Parfümöls Kölnisch Wasser Typ

Komponente	Gew.-%
Bergamottöl	40,0
Citronenöl	13,5
Mandarinenöl	6,5
Petitgrainöl	13,0
Orangenöl	13,5
Neroliöl	13,5

DE 198 50 088 A 1

Tabelle 4

Zusammensetzung von Tensidgranulaten [Gew.-%]

	A	B	C
C ₉₋₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	18,6	18,6	18,6
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol mit 7 EO	5,4	7,0	0,5
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	4,1	4,1	4,1
C ₁₂₋₁₆ -Alkyl-1,4-glycosid	1,1	0,5	7,0
Seife	1,6	1,6	1,6
optischer Aufheller	0,8	0,8	0,8
Natriumcarbonat	14,4	14,4	14,4
Natriumsilikat	6,7	6,7	6,7
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,3	5,3	5,3
Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)	27,6	27,6	27,6
Chitosan	0,3	-	-
Succinyliertes Chitosan	-	0,3	0,2
Wasser	Rest	Rest	Rest

Tabelle 5

Zusammensetzung von Weichspülern [Gew.-%]

Dehyquart ® AU 56 (Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N(2-hydroxyethyl)ammonium-methosulfat)	25,0
Foryl® 100 (C12/18 Kokosfettalkohol-9EO Addukt)	5,0
Parfümöl	1,0
Chitosan	2,0

Tabelle 6

Zusammensetzung von kosmetischen Mitteln [Gew.-%]

5	Deospray	
	2-Octyldodecanol	
	Ethylalkohol	0,5
10	Propan	38,5
	Farnesol	60,0
	Chitosan	1,0
		0,1
15	Duschbad	
	Sodium Laureth Sulfate	
	Coco Glucosides	38,0
	Glyceryl Laurate (and) Potassium Cocoyl Hydrolyzed Collagen	7,0
20	Laureth-2	3,0
	Parfümöl	3,0
	Chitosan	1,5
		0,3
25	Shampoo	
	Sodium Laureth Sulfate	
	Disodium Laureth Sulfosuccinate	11,0
30	Coco Glucosides	7,0
	Hydrolyzed Collagen	4,0
	Parfümöl	2,0
	NaCl	1,0
35	Chitosan	1,6
		0,1

Patentansprüche

- 40 1. Verwendung von Chitinderivaten als Haftungsverbesserer für Parfümöle.
 2. Verwendung von Chitinderivaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man sie als Haftungsverbesserer für Parfümöle in kosmetischen Mitteln einsetzt.
 45 3. Verwendung von Chitinderivaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man sie als Haftungsverbesserer für Parfümöle in Wasch-, Spül- und Reinigungs- und Avivagemitteln einsetzt.
 4. Verwendung von Chitinderivaten nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chitinderivate Chitosane einsetzt.
 5. Verwendung von Chitosanen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chitosane anionisch derivatisierte Chitosane einsetzt.
 50 6. Verwendung von Chitosanen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chitosane nichtionisch derivatisierte Chitosane einsetzt.
 7. Verwendung von Chitosanen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Chitosane kationisch derivatisierte Chitosane einsetzt.
 55 8. Verwendung von Chitinderivaten nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,01 bis 3 Gew.-% einsetzt.